

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004369

International filing date: 11 March 2005 (11.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-079120  
Filing date: 18 March 2004 (18.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

14. 3. 2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   3 月 1 8 日  
Date of Application:

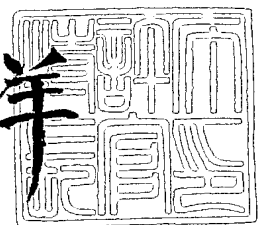
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 7 9 1 2 0  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 4 - 0 7 9 1 2 0 ]

出      願      人            矢 澤   哲 夫  
Applicant(s):            特 許 技 術 開 発 株 式 会 社

2 0 0 5 年   3 月   7 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



出 証 番 号   出 証 特 2 0 0 5 - 3 0 1 8 5 7 2

【書類名】 特許願  
【整理番号】 PPTD04-002  
【提出日】 平成16年 3月18日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫殿  
【国際特許分類】 B01J 35/02  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府豊能郡豊能町新光風台 4 丁目 1 番 3 号  
    【氏名】 矢澤 哲夫  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県明石市大久保町大窪 2 4 8 9 6 - 4 0 2  
    【氏名】 沖 香織  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都新宿区余丁町 1 4 - 4   NH市ヶ谷ビル 3 階 特許技術開  
    発株式会社内  
    【氏名】 阿形 明  
【特許出願人】  
    【住所又は居所】 大阪府豊能郡豊能町新光風台 4 丁目 1 番 3 号  
    【氏名又は名称】 矢澤 哲夫  
【特許出願人】  
    【識別番号】 502316706  
    【氏名又は名称】 特許技術開発株式会社  
    【代表者】 阿形 明  
【代理人】  
    【識別番号】 100096714  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 本多 一郎  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 026516  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

フッ化水素処理した人工水晶粉粒体からなる光触媒。

**【請求項 2】**

粒径が 3. 0 mm 以下の粉粒体である請求項 1 記載の光触媒。

**【請求項 3】**

粒径が 2. 0 mm 以下である請求項 2 記載の光触媒。

**【請求項 4】**

人工水晶を粒径 3. 0 mm 以下の粉粒体に粉碎したのち、フッ化水素含有溶液中に浸漬し、活性化することを特徴とする光触媒の製造方法。

**【請求項 5】**

環境汚染物質を含む気体又は液体を、酸化条件下、請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の光触媒と接触させて活性光照射し、環境汚染物質を無害化することを特徴とする浄化方法。

**【請求項 6】**

環境汚染物質が窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) であり、水の存在下で硝酸化する請求項 5 記載の浄化方法。

**【請求項 7】**

環境汚染物質が有機ハロゲン化合物であり、酸化分解する請求項 5 記載の浄化方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】新規な光触媒、その製造方法及びそれを用いた浄化方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、環境汚染物質を高効率で除去し得る新規な光触媒、それを入手容易な原料から製造する方法及びその光触媒を用いて環境汚染物質を光分解して除き、浄化する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

大気中の窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) や有害有機化合物、例えばホルムアルデヒド、塩化炭化水素、ダイオキシンなど、或は生活用水、各種生活排水及び産業排水中の有害有機物質を除去し、浄化する光触媒は、いわゆる環境触媒として重要な役割を果たしている。

【0003】

ところで、この光触媒としては、最も安定であり、生物毒性をほとんど示さない点で酸化チタンが広く用いられている。この酸化チタンは、400 nm 付近の近紫外光の照射によって充満帯にある電子が伝導帯に励起されることにより電荷分離を生じ、このときに生じた電荷サイトで水酸ラジカルやスーパーオキシドアニオンが発生し、これらの強力な酸化作用で、有機ハロゲン化物や窒素酸化物のような環境物質を分解するのである。

【0004】

しかしながら、酸化チタンが光触媒能を発揮するのは、400 nm 付近の波長域のみであり、それ以外の波長域では光触媒能を発揮できないので、おのずから利用範囲が制限されるのを免れない。

【0005】

そのため、酸化チタンを活性炭、ハイシリカゼオライト、シリカゲル、セピオライト、ベントナイト、硫酸マグネシウムなどの無機系多孔質物質と複合したもの（特許文献1参照）、酸化チタン膜の表層部にNドーピング  $\text{TiO}_2$  の極薄層を形成した可視光応答性光触媒（特許文献2参照）、可視光応答性光触媒と該可視光応答性光触媒より高い比表面積を有する光触媒からなる光触媒組成物（特許文献3参照）などが提案されている。

【0006】

また、酸化チタン以外の光触媒としても硫化カドミウムと他の金属の硫化物とを複合した水素発生用光触媒（特許文献4参照）、半導体粒子をポリマーでカプセル化した半導体光触媒（特許文献5参照）、層間に硫化カドミウムを包摂した層状複合金属酸化物からなる光触媒（特許文献6参照）などが提案されているが、いずれも変換率を十分に高くすることができず、実用性が乏しい。

【0007】

他方、光触媒として、酸化ケイ素を用いる方法、例えばシリカを用いてエチレンを光酸化する方法（非特許文献1参照）、シリカ又はマンガ担持シリカの存在下でプロピレンをガス状酸素によりエポキシ化する方法（非特許文献2参照）なども知られているが、これらの方法は光源として超高圧水銀ランプを用いることが必要である上に、変換率も30%以下と低く、とうてい実用化し得るものではない。

【0008】

このような事情のもとで、本発明者らは、先にハロゲン化水素酸処理した熔融石英からなる光触媒（特許文献7参照）及びこの光触媒を用いて窒素酸化物を光酸化して除去する方法（特許文献8参照）を提案したが、この光触媒は従来の酸化ケイ素系光触媒に比べ、広い波長域の照射光を用いることができ、かつ酸化チタン系光触媒よりも著しく高い硝酸生成率を示すという利点はあるが、原料の熔融石英が特殊なものであるため、入手がむずかしく、また  $\text{NO}_x$  以外の有害物質、例えばトルエン、アセトアルデヒド、エタンジチオールなどに対する分解率が高くなく、実用化するにはまだ必ずしも十分満足できるものとはいえない。

【0009】

【特許文献1】特開 2001-276194 号公報 (特許請求の範囲その他)

【特許文献2】特開 2003-265968 号公報 (特許請求の範囲その他)

【特許文献3】特開 2003-340289 号公報 (特許請求の範囲その他)

【特許文献4】特開 2001-239164 号公報 (特許請求の範囲その他)

【特許文献5】特開平 10-310401 号公報 (特許請求の範囲その他)

【特許文献6】特開 2001-157843 号公報 (特許請求の範囲その他)

【特許文献7】特願 2003-83950 号公報 (特許請求の範囲その他)

【特許文献8】特願 2003-83951 号公報 (特許請求の範囲その他)

【非特許文献1】「スタデイズ・イン・サーフェイス・サイエンス・アンド・キャタリスト (Studies in Surface Science and Catalysts)」、第 130 巻、2000 年、p. 1955-1960

【非特許文献2】「ジャーナル・オブ・キャタリスト (J. Catalysts)」、第 171 巻、1997 年、p. 351-357

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

##### 【0010】

本発明は、先に原料として用いていた溶融石英よりも、さらに容易に入手することができる、より低コストの酸化ケイ素材料を用い、さらに高い効率で環境汚染物質を分解除去できる光触媒を提供することを目的としてなされたものである。

#### 【課題を解決するための手段】

##### 【0011】

本発明者らは、低コストでかつ容易に入手することができる原料を用いた光触媒を開発するために鋭意研究を重ねた結果、装飾品、美術品の材料として広く用いられている人工水晶の加工屑を用い、これを粉砕してフッ化水素処理することにより、全く予想外の高い光分解能力を有する触媒が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

##### 【0012】

すなわち、本発明は、フッ化水素処理した人工水晶粉粒体からなる光触媒、人工水晶を粒径 3.0 mm 以下の粉粒体に粉砕したのち、フッ化水素含有溶液中に浸漬し、活性化することを特徴とする光触媒の製造方法、及び環境汚染物質を含む気体又は液体を、酸化条件下、上記光触媒と接触させて活性光照射し、環境汚染物質を無害化することを特徴とする浄化方法を提供するものである。

##### 【0013】

次に本発明を詳細に説明する。

本発明で用いる人工水晶自体は公知であり、市販品として容易に入手することができる。本発明においてはこの人工水晶のうちで、特に不純物を含有しない無色透明のものの中から、任意に選んで用いることができる。

##### 【0014】

この人工水晶は、例えば 1000 リットル以上の体積をもつ大規模なオートクレーブを用い、水熱育成法によって製造される。これは、水晶は高温で溶融すると、石英ガラスに変化し、かつ 573℃ に  $\alpha$ - $\beta$  転移点があり、さらに 870℃ 以上では  $\beta$ -トリジマイトに非可逆的に転移するので、573℃ 以下の温度で生成し得る水熱育成法が好ましいからである。

##### 【0015】

この方法によると、オートクレーブ中で原料水晶を溶媒 (アルカリ溶液) に溶解し、350~370℃、78.4~147 MPa の条件下で処理して、それよりも 20~35℃ 低温側にセットした種結晶上に析出成長させることによって人工水晶を得ることができる。

##### 【0016】

このようにして得られる人工水晶は、組成的にはほとんど SiO<sub>2</sub> 以外の成分を含まな

い無色透明の結晶である。

しかしながら、本発明においては、人工水晶を用いることが必要であり、天然水晶では光触媒を得ることができない。

【0017】

本発明においては、この人工水晶を粉砕し、3.0 mm以下、好ましくは2.0 mm以下の粒径の粉粒体として使用される。この粒径は小さければ小さいほど触媒活性が高いものが得られるが、あまり小さいと光触媒として使用する際に、ろ過分離などの取り扱いが困難になる。

【0018】

したがって、粉砕した粉粒体をそのまま用いる場合には、2 mmのふるい目を通し、1 mmのふるい目を通さない範囲のものが実用上好ましい。この粒径が3 mmよりも大きくなると活性が著しく低下する。

【0019】

このような人工水晶の粉粒体は、次にフッ化水素処理して活性化する必要があるが、このフッ化水素処理は、粉粒体をフッ化水素溶液に浸漬することによって行われる。このフッ化水素溶液としては、濃度1～30質量%、好ましくは5～20質量%のアルコール溶液又は水溶液が用いられる。

【0020】

このフッ素化の処理時間は、人工水晶粉粒体の粒径や用いるフッ化水素溶液の濃度によって左右されるが、通常5～60分である。一般に、粒径の大きい粉粒体の場合や、濃度の小さいフッ化水素溶液を用いた場合は長時間を必要とするし、粒径の小さい粉粒体の場合や、濃度の大きいフッ化水素溶液を用いた場合は短時間で処理できる。このフッ化水素溶液の使用量としては、体積比として人工水晶粉粒体の3～20倍、好ましくは5～10倍である。

【0021】

このように、フッ化水素処理により人工水晶が活性化するのは、 $\text{SiO}_2$ と $\text{HF}$ が接触すると、表面の $\text{Si}$ が $\text{F}$ と結合し、これにより結合電子が $\text{F}$ 側に引き寄せられ、バックボンド結合が弱まる結果、そこが分離した $\text{H}^+\text{F}^-$ 分子で攻撃され、バックボンドが切断され、最表面 $\text{Si}$ がフッ素化されると同時に、すぐ下の層のボンドの1つが水素化される。このような状態が次々と伝播し、最後に最表面 $\text{Si}$ は $\text{SiF}_4$ の形で分離し、 $\text{SiH}_3$ ラジカルが表面に残留する。

【0022】

ところが、この $\text{SiH}_3$ ラジカルは、次の層の $\text{Si}$ との間の $\text{Si}-\text{Si}$ 結合が非常に弱く、さらに結合電子が $\text{H}$ 側に弱く引き寄せられるため簡単に切断され、 $\text{HF}$ 分子の $\text{H}$ により容易に置換され、 $\text{SiH}$ の形になることにより $\text{Si}(111)$ 表面に $\text{H}$ が露出し、活性化状態になるものと考えられる。

【0023】

このようにして、フッ化水素処理した人工水晶を液から分離し、蒸留水で2～5回洗浄したのち、風乾すれば、光触媒が得られる。

このように人工水晶の場合は、フッ化水素により活性化するにもかかわらず、同じ結晶性シリカからなる天然水晶の場合は、フッ化水素により活性化しない。その理由についてはまだ解明されていない。

【0024】

本発明光触媒の活性は、例えば図1に示す装置を用い、原液槽1にメチレンブルー水溶液を入れ、これを光触媒サンプルを充填したカラム2に循環ポンプ3により循環させ、放射光を照射させることにより、メチレンブルーの光分解反応を行わせたのち、得られた水溶液について経時的に色度計でその色を測定することにより、次式に従い求めることができる。

【0025】

$$\text{分解率}(\%) = [(X - Y) / X] \times 100$$

ただし、Xは最初のメチレンブルー水溶液の色度、Yは光反応後のメチレンブルー水溶液の色度である。そして、この分解率は、他の物質例えば環境汚染物質の分解率と正確に対応するので、この分解率を他の光触媒、例えば酸化チタン光触媒の同一条件下で得た分解率と対比すれば、相対的な活性の差を知ることができる。

このようにして、本発明光触媒は、従来の最も活性が優れているとされている多孔質ガラス担持酸化チタン光触媒の2.7倍以上の光触媒活性を示すことが確認された。

#### 【0026】

粒径が小さいもの、例えば100  $\mu\text{m}$ 以下のものを用いる場合には、フッ化水素処理した粉粒体にポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースのような慣用のバインダーを加えて造粒するか、又はこれを用いて適当な基材上に塗膜形成させたものを用いるのが好ましい。また、この微粉体を無機又は有機の多孔質担体に担持させて用いることもできる。

#### 【0027】

本発明光触媒は、酸化条件下で放射光照射することにより、環境汚染物質を酸化分解して除去することができる。この環境汚染物質としては、例えば亜酸化窒素 $\text{N}_2\text{O}$ 、一酸化窒素 $\text{NO}$ 、三酸化二窒素 $\text{N}_2\text{O}_3$ 、二酸化窒素 $\text{NO}_2$ のような大気汚染の原因となる窒素酸化物 $\text{NO}_x$ や、トリクロロエタン、テトラクロロエチレン、ジクロロジフルオロメタン、トリブロモメタン、ポリクロロビフェニルなどの環境汚染の原因となる有機ハロゲン化合物や、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンゼン、トルエン、キシレンのようなシックハウスの原因となるアルデヒド類や芳香族炭化水素類や、メルカプタン、エタンジチオールのような悪臭の原因となる含硫黄化合物を挙げることができる。

#### 【0028】

本発明光触媒を用いて環境汚染物質を分解又は無害化するには、環境汚染物質に酸素又は窒素を混合し、この混合物に放射光を照射しながら本発明光触媒と接触させる。

#### 【0029】

これまでの $\text{TiO}_2$ や $\text{ZnO}$ のような半導体光触媒は、環境汚染物質の光吸収領域においてのみ、その分解能力を示すが、それ以外の波長の光では、触媒能力を発揮しないため、太陽光のような自然光を用いた場合、光の利用効率が低くなるのを免れないが、本発明光触媒は、光吸収をほとんど示さない波長の光によっても環境汚染物質を分解することができるので、広範囲の波長領域の放射光、例えば、紫外光や可視光を用いることができる。

#### 【0030】

すなわち、紫外光の波長領域は200～400 nm、可視光の波長領域は400～800 nmと考えられているが、本発明光触媒は200～800 nmという広範囲の波長領域の放射光を用いることができる。一般に、本発明光触媒を用いて環境汚染物質を高効率で分解させる場合には、240～500 nmの波長領域の放射光を用いるのが好ましい。

#### 【0031】

また、これらの放射光を人工的に発生させる光源としては、例えば放射光源として慣用されている紫外線ランプ、キセノンランプ、蛍光灯、白熱灯などを挙げることができる。

#### 【0032】

本発明光触媒を用いて環境汚染物質の光分解を連続的に行う場合は、この環境汚染物質を酸素とともに流体、例えば気体又は液体に担送させて、光触媒に接触させるが、この場合に用いる流体としては、環境汚染物質の光分解を阻害するものでない限り、特に制限はない。しかしながら、大量に入手可能で、環境汚染の原因とならないという点で、気体としては窒素ガス、液体としては水が好ましい。

#### 【0033】

環境汚染物質の光分解に際し、これに混合させる流体の酸素濃度については、特に制限はないが、この濃度が大きいほど環境汚染物質の分解効率は高くなるので好ましいが、流体が気体の場合、コスト的な面で空気を用いるのが好ましいため、酸素濃度は約20体積％になるし、また液体の場合は、同様の理由で水が用いられるので、酸素濃度は4.9体



積% (標準状態) となる。

他方、環境汚染物質が有機化合物の場合は、有機化合物分子中に含まれる炭素原子 1 個に対して酸素分子少なくとも 2 個の割合で酸素を供給するのが好ましいが、特に限定されない。

#### 【0034】

本発明方法において、環境汚染物質と酸素との混合物を光触媒に接触させる方法としては、密閉容器中に両者を封入して、流体の熱運動で流体と光触媒表面とを接触させるバッチ方式及び流体を強制的に流動させて流体と光触媒表面を接触させる流動方式のいずれも用いることができる。

#### 【0035】

また、環境汚染物質が窒素酸化物である場合には、本発明光触媒を用い酸素と水の存在下で上記の光酸化反応を行わせると窒素酸化物が硝酸化し無害化する。この場合の酸素の使用量には特に制限はないが、窒素酸化物 1 モル当り酸素少なくとも 1 モル、好ましくは 2 モル以上の範囲で選ばれる。

#### 【0036】

本発明光触媒を用いる環境汚染物質の浄化は、通常、 $-30^{\circ}\text{C}$  から  $550^{\circ}\text{C}$  の範囲内の温度で行われる。また、この光反応は、大気圧下でも十分に進行するが、気体中に環境汚染物質が含まれている場合には、所望に応じ加圧して反応を促進することもできる。

#### 【発明の効果】

#### 【0037】

本発明によると、これまで未利用のまま廃棄されていた人工水晶の加工屑を原料として、優れた触媒活性を有する新規な光触媒が提供され、これを用いることにより環境汚染物質を効率よく除去しうる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0038】

次に実施例により、本発明を実施するための最良の形態を説明する。

#### 【実施例 1】

#### 【0039】

##### (1) 光触媒の調製

人工水晶をボールミルで粉碎し、径 1 ~ 2 mm の画分 (a) 及び径 2 ~ 3 mm の画分 (b) にふるい分けした。

次いで、濃度 10 質量% のフッ化水素水溶液に上記の画分 (a) 又は画分 (b) を浸漬し、かきまぜながら 5 分間処理することにより光触媒 (A) 及び (B) を調製した。また対照として用いるために 1 ~ 2 mm の画分の未処理のものを光触媒 (C) とした。

#### 【0040】

##### (2) 光分解反応

(1) で調製した光触媒 (A)、(B) 及び (C) を用いてメチレンブルーが光分解して脱色する反応を行わせ、それぞれの触媒活性を比較した。

すなわち、図 1 に示す構成の装置において、試料槽 1 (実体積 500 ml) に 8 ppm 濃度のメチレンブルー水溶液 200 ml を収容し、かつカラム 2 (実体積 100 ml) に光触媒 (A)、(B) 又は (C) をそれぞれ 50 ml ずつ充填し、循環ポンプ 3 により 10 ml / 分の速度でメチレンブルー水溶液を循環させ、低圧水銀灯 4 から放射光を照射しながら、分光光度計 (日立製作所社製、製品名「HITACHI U-1100」) によりその吸光度を測定することにより分解率 (%) を求めた。その結果をグラフとして図 2 に示す。

#### 【0041】

##### (3) 考察

この結果より、粒度の小さい人工水晶をフッ化水素処理した光触媒 (A) は、非常に高い光触媒活性を示すが、フッ化水素処理しないもの (C) 及び粒度の大きい人工水晶をフッ化水素処理したもの (B) は光触媒活性が低いことが分る。

**【実施例 2】****【0042】**

人工水晶をボールミルで粉碎し、径 2～3 mm の画分を回収した。

次いでこの人工水晶画分を 3 分割し、10 質量% のフッ化水素水溶液にそれぞれ 5 分、10 分及び 20 分浸漬し、光触媒 (D)、(E) 及び (F) を調製した。

これらの光触媒を用い、実施例 1 の (2) と同様にしてメチレンブルーの分解率を求め、経時的な変化を示すグラフとして図 3 に示す。

この結果、同じ粒度の人工水晶においては、同じ濃度のフッ化水素水溶液で処理した場合、処理時間の増加とともに光触媒活性が増大することが分る。

**【実施例 3】****【0043】**

人工水晶をボールミルで粉碎し、径 2～3 mm の画分を回収した。

次いで、この人工水晶を 3 分割し、濃度が 10 質量%、15 質量% 及び 20 質量% と異なる 3 種類のフッ化水素水溶液にそれぞれ投入し、5 分間処理した。このようにして光触媒 (G)、(H) 及び (I) を調製した。

これらの光触媒を用い、実施例 1 の (2) と同様にしてメチレンブルーの分解率を求め、経時的な変化を示すグラフとして図 4 に示す。

この結果、同じ粒径の人工水晶について、異なった濃度のフッ化水素水溶液を用いて等しい時間処理した場合、濃度の高いものほど光触媒活性が大きくなることが分る。

**【実施例 4】****【0044】**

人工水晶をボールミルで粉碎し、ふるい分けして 0.5 mm 以下の画分を回収し、次いでこれを 10 質量% 濃度のフッ化水素水溶液中に投入し 5 分間振り混ぜた。

次に、処理した人工水晶をろ別し、脱イオン水で 3 回洗浄後、60℃ で乾燥することにより光触媒 (J) を得た。

別に市販品として入手した酸化チタン触媒 (K)、多孔質ガラス上に  $\text{TiO}_2$  を 1.0 質量% 化学蒸着させた光触媒 (L) 及び多孔質ガラスのみ (M) を用意した。

これらの光触媒を用い、実施例 1 の (2) における 8 ppm 濃度のメチレンブルー水溶液を 20 ppm 濃度のメチレンブルー水溶液に変えた以外は、実施例 1 の (2) と同様にして、光触媒活性を測定した。

このようにして得た結果を経時的変化を示すグラフとして図 5 に示す。このグラフより、フッ素化処理した光触媒 (J) は、普通の酸化チタン光触媒 (K) に比べ 4 倍以上、より高活性を有する多孔質担持酸化チタン光触媒 (L) に比べ 2.7 倍も大きい光触媒活性を示すことが分る。

**【0045】****比較例**

メキシコ産天然水晶をボールミルで粉碎し、1～2 mm の画分、2～3 mm の画分をふるい分けした。この各画分をそれぞれ 10 質量% 濃度のフッ化水素水溶液中に投入し、5 分間振り混ぜたのち取り出し、脱イオン水で 3 回洗浄後 60℃ で乾燥し、光触媒 (N) 及び (O) を調製した。

これらの光触媒 (N) 及び (O) と対照用としての未処理の 1～2 mm の画分からなる光触媒 (P) とについて、実施例 1 の (2) と同様にして 8 ppm 濃度のメチレンブルー水溶液の分解実験を行った。その結果を分解率の経時的変化を示すグラフとして図 6 に示す。

このグラフより分るように、天然水晶の場合は、フッ化水素処理を行っても粒径 1～2 mm の微細粒子の場合に、数% のオーダーで活性が増大するだけであり、粒径 2～3 mm の粗粒子の場合は、未処理のものと同じ活性である。

**【実施例 5】****【0046】**

図 7 に示す装置を用いて、本発明光触媒による窒素酸化物の硝酸化実験を行う。

長方体状容器 5 (20×100×10 mm) の底面にガラス板 6 (10×50×2 mm) を置き、その上に光触媒 7 を 2 g 載置し、一酸化窒素と酸素との混合物 (体積比 1:1) を常圧で容器中に充填し、石英ガラス製光照射用窓 8 (15×50 mm) を通して低圧水銀灯又は蛍光灯 9 からの光を照射しながら、表 1 に示す条件下で一酸化窒素 (NO) の硝酸化を行った。

## 【0047】

光触媒としては、粒径 0.5 mm 以下に粉碎した人工水晶粉末を 5 質量%濃度のフッ化水素水溶液中に 5 分間浸漬して活性化したものを用い、また比較のために市販の酸化チタン光触媒及び溶融石英粉末 (粒径 0.5 mm 以下) を 5 質量%濃度のフッ化水素水溶液中に 5 分間浸漬処理したものを用いた。

その結果を表 1 に示す。

## 【0048】

【表 1】

実験 番号	光触媒の種類	NO 充填量 ( $\mu\text{mol}$ )	照射条件				硝 酸 生成率 (%)
			光源	波長範囲 (nm)	照射時間 (分)	光強度 ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ )	
1	フッ素化処理した人工水晶	3.6	低圧水銀灯	>230	120	0.15	13.5
2	フッ素化処理した人工水晶	3.6	低圧水銀灯	>230	60	0.15	4.5
3	フッ素化処理した人工水晶	3.6	自然光	—	120	—	6.4
4	フッ素化処理した人工水晶	3.6	蛍光灯	全光	120	—	4.8
5	ガラス板に担持した $\text{TiO}_2$	3.6	低圧水銀灯	>230	120	0.15	0

## 【0049】

なお、一酸化窒素の充填量は、 $3.60 \mu\text{mol}$  の一酸化窒素を含む乾燥空気を反応容器に導入したときの圧力変化量に基づき算出した。また光源の光強度は、紫外線強度計 (井上盛栄堂製、製品名「UVR-400」) の測定波長専用ディテクターを用い、以下の条件で測定した。

東芝製 FL6M : 6 W

可視光出力 : 736 mW

試料表面までの距離: 130 mm

## 【0050】

この表から明らかなように、フッ化水素処理した人工水晶を光触媒として用いると大気中の汚染ガスである窒素酸化物を効率よく硝酸に変換し、除去することができる。

## 【実施例 6】

## 【0051】

実施例 5 で用いたのと同じ装置に、実施例 5 で用いたのと同じフッ化水素処理人工水晶からなる光触媒を配置し、この中に 15℃においてアセトアルデヒド又はベンゼン中を通過させた空気を導入し、光源として低圧水銀灯 (線特殊光源 UVL-10、波長 230 nm 以上、試料表面における光強度  $0.15 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) を用いて、光照射することにより、光分解反応を行わせた。その際の試料の充填量、照射時間及び分解率を表 2 に示す。なお、比較のために市販  $\text{TiO}_2$  光触媒を用いた場合についても示した。

## 【0052】

【表 2】

光触媒の種類	有機物質の種類	照射時間		有機物質		
		時間(分)	強度( $\text{mW}/\text{cm}^2$ )	気相中濃度( $\mu\text{mol}$ )		分解率(%)
				充填量	分解量	
フッ化処理した人工水晶	トルエン	100	0.15	10.0	4.87	48.7
		150	0.15	10.0	5.35	53.5
	アセトアルデヒド	100	0.15	15.0	2.12	14.1
		150	0.15	15.0	3.78	31.9
$\text{TiO}_2$ 光触媒	トルエン	100	0.15	10.0	1.23	12.3
		150	0.15	10.0	1.82	18.2
	アセトアルデヒド	100	0.15	15.0	0.82	5.47
		150	0.15	15.0	1.15	7.67

## 【0053】

なお、トルエン及びアセトアルデヒドの分解量は、紫外吸収スペクトル分析を行い、各化合物の特性吸収極大値（C＝0 358 m $\mu$ 、芳香核184 m $\mu$ ）の吸光度の減少割合に基づいて計算した。

この結果から、本発明光触媒は高い効率で環境汚染物質を分解除去し得ることが分る。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0054】

本発明によると各種環境汚染物質の除去を効率よく行うことができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0055】

【図1】 実施例1～4及び比較例において調製した光触媒を用いて、メチレンブルーが光分解して脱色する反応を行わせることにより触媒活性を求めるための装置。

【図2】 実施例1において調製した光触媒（A）、（B）、（C）の分解率の経時変化を示すグラフ。

【図3】 実施例2において調製した光触媒（D）、（E）、（F）の分解率の経時変化を示すグラフ。

【図4】 実施例3において調製した光触媒（G）、（H）、（I）の分解率の経時変化を示すグラフ。

【図5】 実施例4において調製した光触媒（J）、（K）、（L）、（M）の分解率の経時変化を示すグラフ。

【図6】 比較例において調製した光触媒（N）、（O）、（P）の分解率の経時変化を示すグラフ。

【図7】 実施例5において本発明光触媒による窒素酸化物の硝酸化実験を行うための装置。

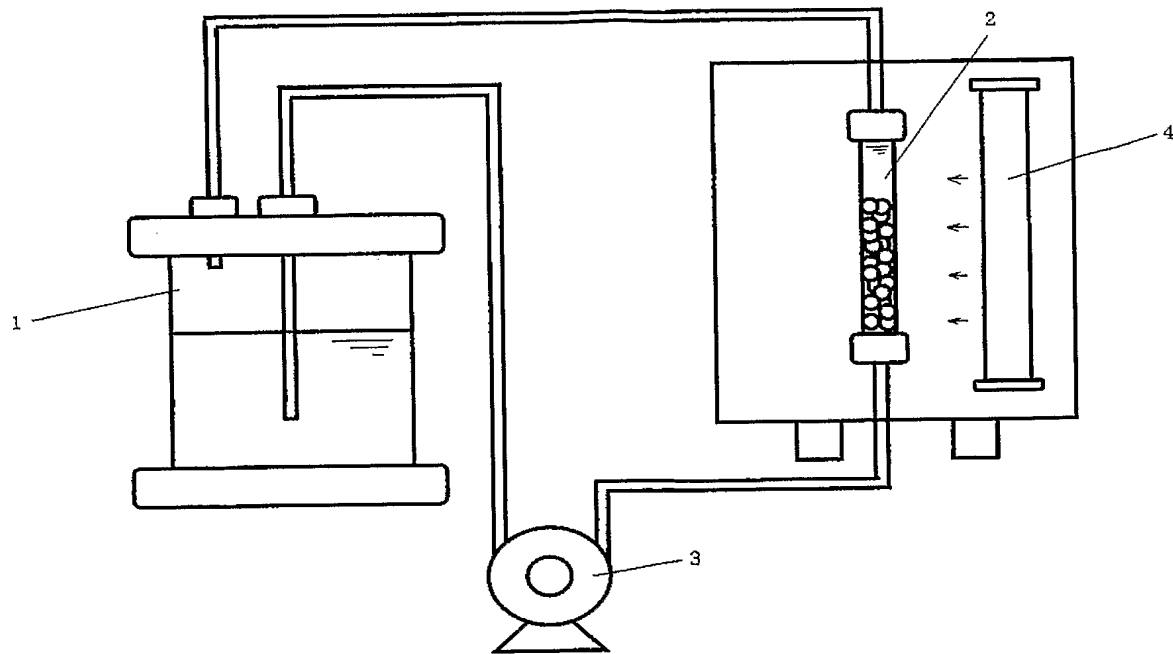
## 【符号の説明】

## 【0056】

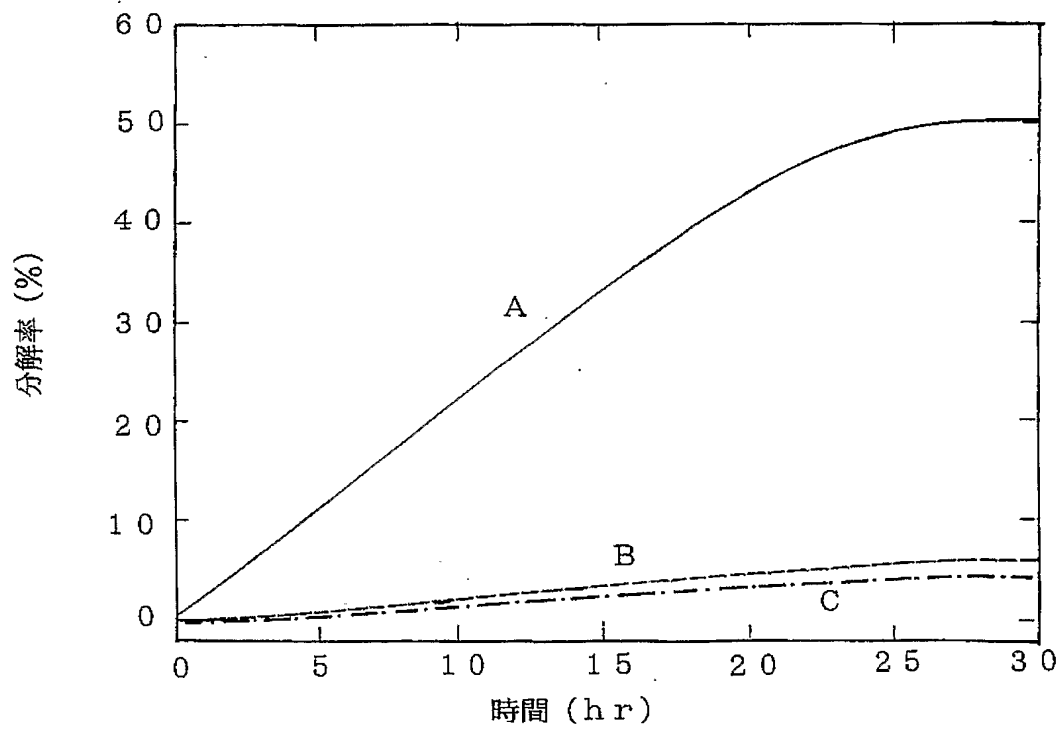
- 1 試料槽
- 2 カラム
- 3 循環ポンプ
- 4 低圧水銀灯
- 5 長方体状容器
- 6 ガラス板
- 7 光触媒
- 8 石英ガラス製光照射用窓
- 9 低圧水銀灯又は蛍光灯

【書類名】 図面

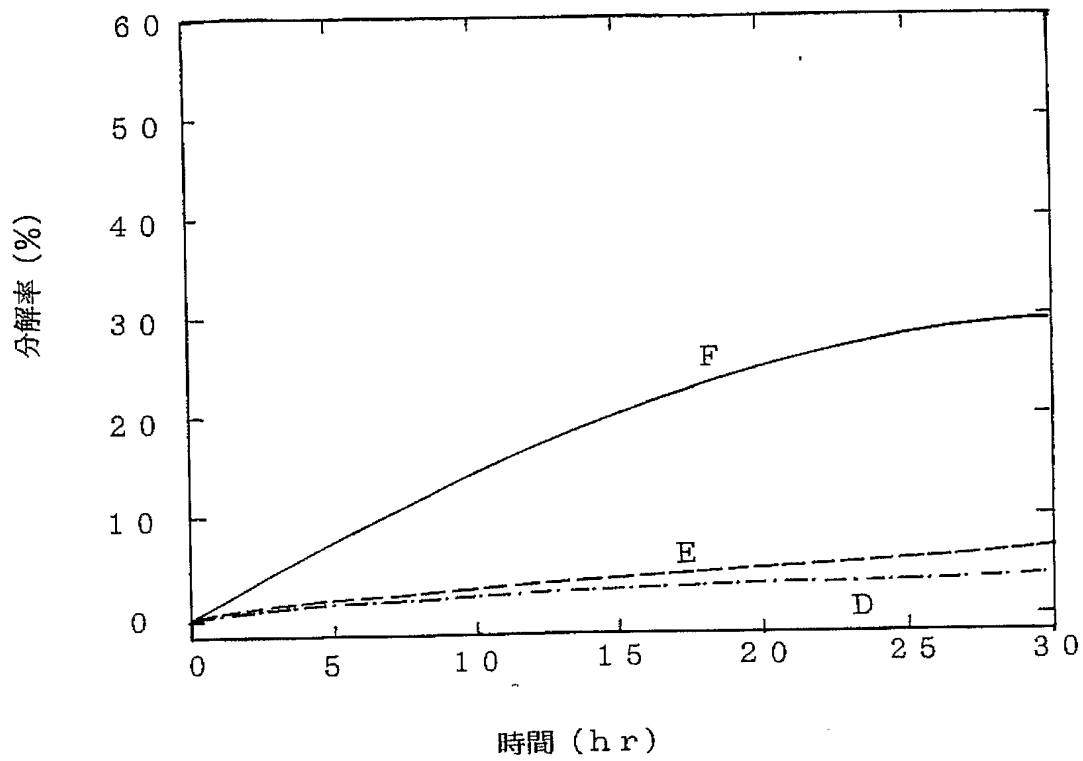
【図 1】



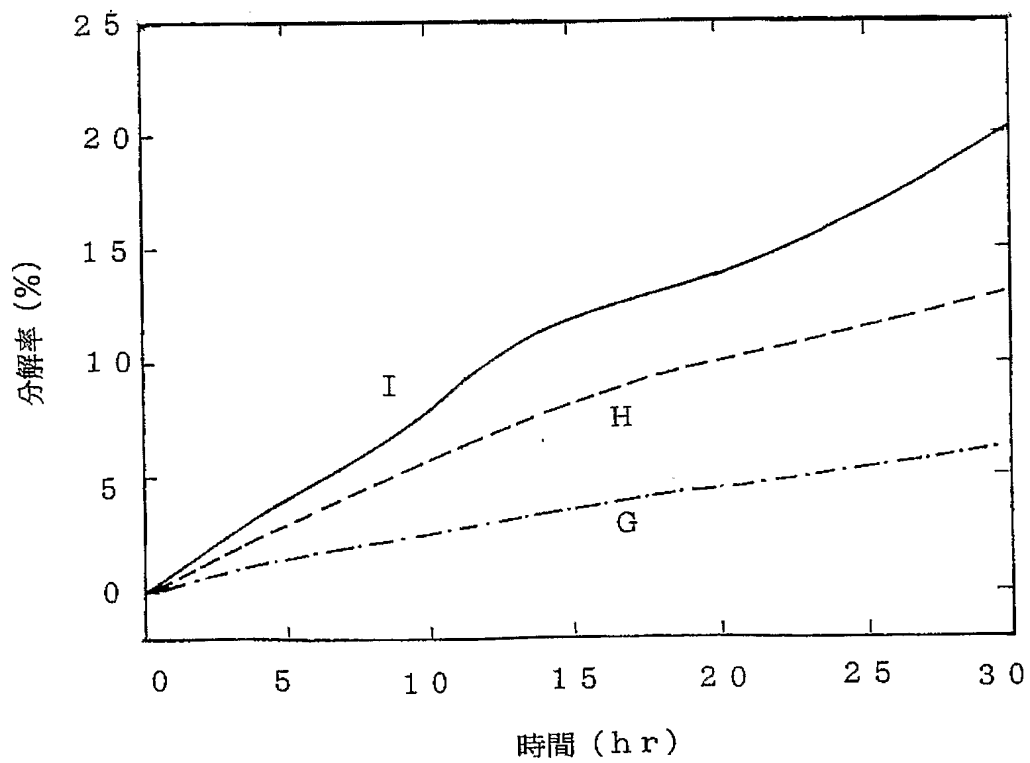
【図 2】



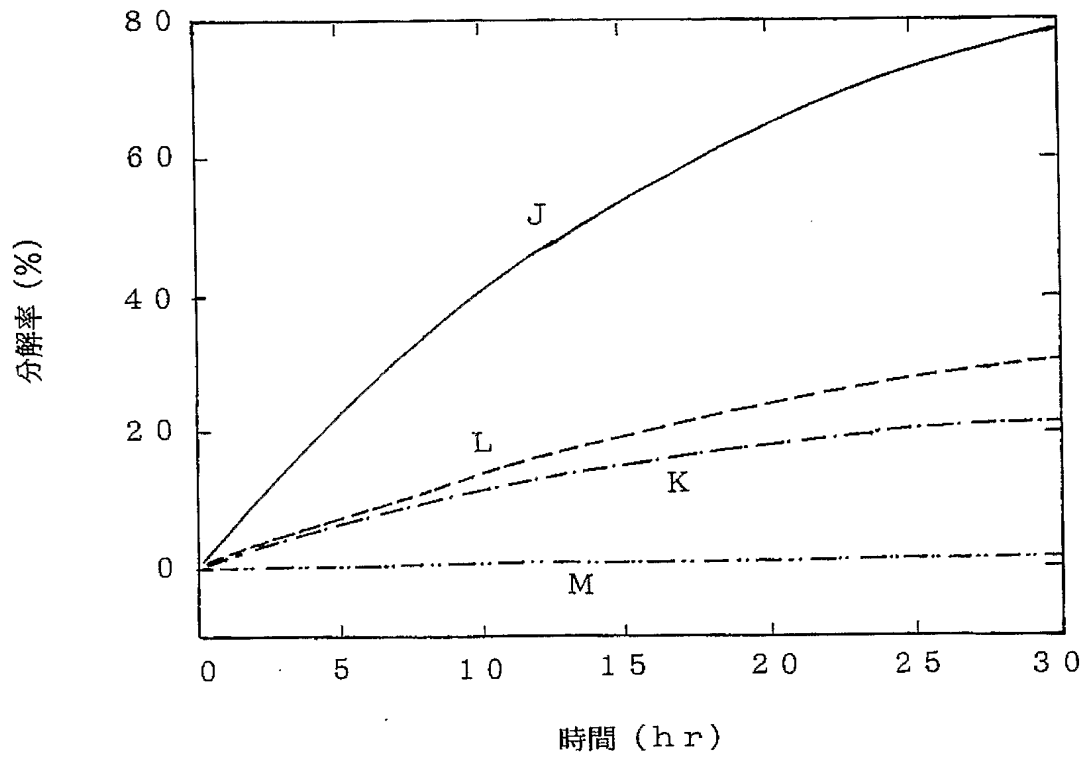
【図 3】



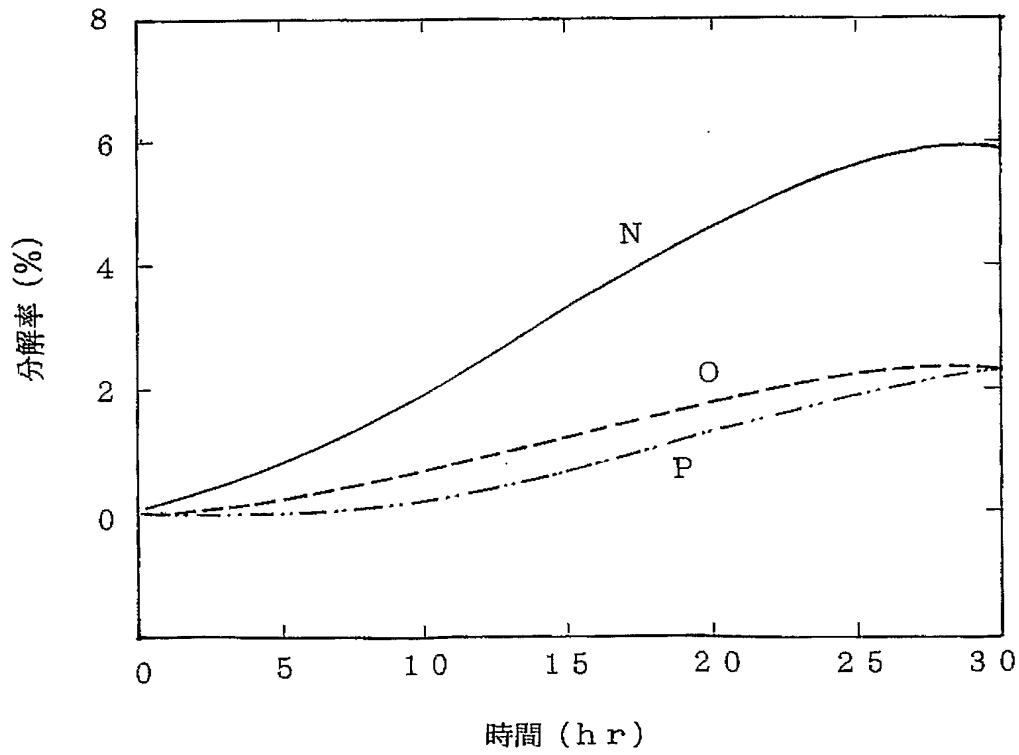
【図 4】



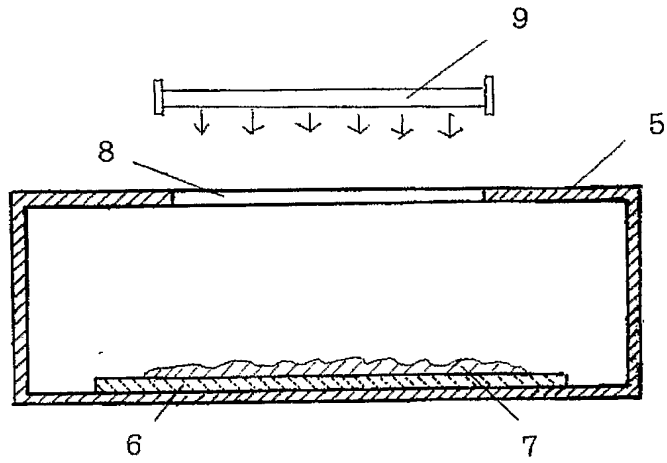
【図 5】



【図 6】



【図 7】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 容易に入手することができ、より低コストの酸化ケイ素材料を用い、さらに高い効率で環境汚染物質を分解除去できる光触媒を提供する。

【解決手段】 フッ化水素処理した人工水晶粉粒体からなる光触媒であって、人工水晶を粒径 3. 0 mm 以下の粉粒体に粉碎したのち、フッ化水素含有溶液中に浸漬し、活性化することにより製造する。また環境汚染物質を含む気体又は液体を、酸化条件下、この光触媒と接触させて活性光照射し、環境汚染物質を無害化する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 7 9 1 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 2 3 1 6 7 0 6 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区余丁町 1 4 - 4 N H 市ヶ谷ビル 3 階

氏 名

特許技術開発株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 7 9 1 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 9 9 1 3 2 1 3 3 ]

1. 変更年月日 1 9 9 9 年 9 月 1 7 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府豊能郡豊能町新光風台 4 丁目 1 番 3 号

氏 名 矢澤 哲夫